

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-209753

(43)Date of publication of application : 31.08.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/74

C01B 3/22

C01B 3/32

(21)Application number : 62-043657

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 26.02.1987

(72)Inventor : IMANARI MAKOTO
KURASHIGE MICHIIKO
TAKIGUCHI MAKOTO
MATSUO NORIKO

(54) METHANOL REFORMING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title catalyst stable from the low to high reaction temps. and having high selectivity by incorporating the water-soluble compds. of copper, Ni, and Al to be converted into metals or metal oxides by the hydrolysis and subsequent baking into a precipitate, and baking and reducing the mixture.

CONSTITUTION: The water-soluble compds. of copper, Ni and Al to be converted into the respective metals or metal oxides by the hydrolysis and subsequent baking are incorporated into the precipitate by any of the following means (a)W(c), and the mixture is baked and reduced. (a) The aq. soln. of the above- mentioned three kinds of compds. is added with an alkali to obtain the precipitate. (b) An alkali is added respective to an aq. soln. of the two kinds among the three kinds. of compds. and a soln. of the remaining one kind and the one kind between the above-mentioned two kinds to form precipitates, and both precipitates are closely mixed. (c) An alkali is respectively added to the aq. solns. of each kind among the three kinds to form precipitates, and the precipitates are closely mixed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-209753

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月31日

B 01 J 23/74
C 01 B 3/22
3/32

3 2 1

Z-7918-4G
A-7918-4G
A-7918-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質用触媒

⑯ 特 願 昭62-43657

⑰ 出 願 昭62(1987)2月26日

⑱ 発 明 者 今 成 真 茨城県稲敷郡阿見町中央2丁目5番13号
 ⑲ 発 明 者 倉 重 充 彦 茨城県新治郡桜村大字下広岡670番地の8
 ⑳ 発 明 者 滝 口 真 茨城県稲敷郡阿見町阿見字阿見原4676番8
 ㉑ 発 明 者 松 尾 典 子 茨城県稲敷郡阿見町中央3番8号304
 ㉒ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール改質用触媒

2. 特許請求の範囲

いずれも加水分解およびその後の焼成によって金属または金属酸化物に変換される銅の水溶性化合物、ニッケルの水溶性化合物およびアルミニウムの水溶性化合物を下記(イ)～(ハ)のいずれかの手段によって沈殿物中に合体させ、この沈殿物を焼成および還元することによって得たものであることを特徴とする、メタノール改質用触媒。

(イ) 上記三種の化合物を溶解させた水溶液にアルカリを加えて沈殿物を生成させる。

(ロ) 上記三種の化合物のうちの二種を溶解させた水溶液および残りの一種またはそれと上記の二種のうちの一種とを溶解させた水溶液にそれぞれアルカリを添加して沈殿物を生成させ、両沈殿物を緊密に混合する。

(ハ) 上記三種の化合物のそれぞれを溶解させた水溶液にそれぞれアルカリを添加して沈殿物を生成させ、これらの沈殿を緊密に混合する。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

産業上の利用分野

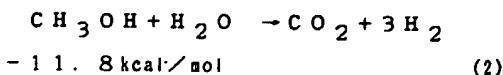
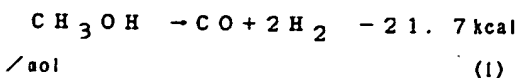
本発明は、メタノール改質用触媒に関するものである。更に詳しくは、本発明は、メタノール又はメタノールと水を原料とし水素と一酸化炭素を主成分とする改質ガスを製造する際使用する、高活性、高選択性および長寿命の触媒に関するものである。

メタノールは触媒の存在下で比較的容易に水素および一酸化炭素を主成分とするガスに、また水の共存により更に水素含有量の高いガスに、改質される。なお、この後者の改質を特に水蒸気改質ということがあるが、本明細書では水蒸気改質であるということの特を指摘する必要がある場合を除けば、水不存在下の改質をも含めて「改質」と

いうものとする。

この改質ガスは、そのまま燃料として、また水を分離して燃料電池発電用燃料等のエネルギー源として、使用されるほか、化学工業用の原料としても使用される。この反応は比較的低温でも進行するため、反応の熱源として廃熱を利用することが可能である。

この改質反応は、下記の反応からなるものといわれている。



主反応である上記の改質反応(1)及び水蒸気改質反応(2)は吸熱反応であり、生成したガスは反応の吸熱量相当分だけ燃焼時発熱量が増加するため、この改質反応は効率的な廃熱の回収法として注目されている。この場合特に高活性、高選択性、長寿命が要求される。

りでは、低温活性などかなり改良されたものも見られるが耐熱性に問題がある。

特に、メタノールを燃料とする改質型複合発電システムにおいて、ガスタービンの排ガスを熱源として燃料メタノールを改質して発熱量を増加させた後、ガスタービンに投入することにより高効率を得るなど廃熱の回収を目的とする場合には、反応温度が400℃を超える高温で使用される。

このような高温下で触媒の使用を余儀なくされる場合、ほとんどの触媒は耐熱性不足のために活性低下を起こし、長時間の連続使用は困難となる。また、好ましくない副反応(発熱反応)であるメタンやジメチルエーテルの生成などのため選択性も充分ではないなど、多くの問題点を残している。

(発明の概要)

要 旨

本発明はそれらの問題点を解決すべく成されたものであって、低温から高温の反応温度まで安定かつ高寿命で、高い選択性の触媒を提供することを目的とするものである。

従来の技術

従来メタノールを改質する触媒としては、アルミナなどの担体に白金、パラジウムなどの白金族金属を担持した触媒、銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの周期率表第ⅠB族、第ⅡB族、第ⅣA族、第Ⅶ族の準金属元素を担持した触媒やそれらの酸化物からなる触媒などの数多くの提案がある。

具体的には、従来下記のような触媒が提案されている。

(1) Niがほぼ55~80重量%、Feがほぼ0~25重量%、Crがほぼ0~25重量%、Cuがほぼ0~30重量%、Coがほぼ0~10重量%含まれることを特長とする触媒(特開昭51-68488号公報)。

(2) 銅、亜鉛、クロムからなる群の一種以上の酸化物又はその水酸化物とニッケルの酸化物又はその水酸化物とからなる触媒(特開昭57-174139号公報)。

発明が解決しようとする問題点

しかし、これらの触媒は、本発明者らの知る限

本発明者らは鋭意実験検討を重ねた結果、メタノールを改質する触媒として、銅および又はその酸化物とNiおよび又はその酸化物とアルミニウム及び又はアルミニウム酸化物を積極的に緊密混合又は緊密結合状態にある触媒が特異的に高活性、高選択性でかつ耐熱性に優れた長寿命触媒であることを見出した。

従って、本発明によるメタノール改質用触媒は、いずれも加水分解およびその後の焼成によって金属または金属酸化物に変換される銅の水溶性化合物、ニッケルの水溶性化合物およびアルミニウム水溶性化合物を下記(イ)~(ハ)のいずれかの手段によって沈殿物中に合体させ、この沈殿物を焼成および還元することによって得たものであること、を特徴とするものである。

(イ) 上記三種の化合物を溶解させた水溶液にアルカリを加えて沈殿物を生成させる。

(ロ) 上記三種の化合物のうちの二種を溶解させた水溶液および残りの一種またはそれと上記の二種のうちの一種とを溶解させた水溶液にそれ

ぞれアルカリを添加して沈殿物を生成させ、両沈殿物を緊密に混合する。

(ハ) 上記三種の化合物のそれぞれを溶解させた水溶液にそれぞれアルカリを添加して沈殿物を生成させ、これらの沈殿物を緊密に混合する。

効 果

本発明触媒は、前記したように、メタノールの改質に対して活性および選択性が共に高く、しかも耐熱性が向上している。

本発明によるこのような効果は、本発明触媒が原子レベルでミクロ的に見たときに銅とニッケルとアルミニウムとが緊密な混合ないし結合状態にあることに主として起因しているものと推定される(ただし、この推定によって本発明は何等の制約を受けないものとする)。

従来の銅又は銅酸化物とニッケル又はニッケル酸化物を γ -アルミナ担体に担持した触媒は、触媒成分が担体上に物理的に担持されたそれぞれの金属又は金属酸化物である。又それら金属又は金属酸化物が γ -アルミナの一部表面と緊密結合状

後の焼成によって金属または酸化物に変換される水溶性化合物である。そのような化合物の具体例を挙げれば、硝酸塩、塩化物、硫酸塩および有機酸塩ないしキレート化合物がある。

これらの化合物のうち銅およびニッケルの化合物は加水分解によって水酸化物あるいはアルカリが重炭酸アルカリまたは炭酸アルカリであるときは塩基性炭酸塩の沈殿となり、その焼成によって金属銅またはニッケルあるいは焼成雰囲気が空気等の酸化性雰囲気であれば酸化物となることがふつうである。アルミニウム化合物の場合は、同様な沈殿が生じるが、焼成生成物は酸化物であることがふつうである。

触媒の製造

本発明触媒は、担体としての作用も考えられるアルミナ(ただし前記したように、Cuおよび(または)Niが緊密に結合している可能性がある)をもその水溶液から沈殿法で触媒中に導入することならびに遅くとも沈殿物の状態のときに三金属元素を合体させることを除けば、触媒製造の

態にあるとしても、それは、全体のごく一部であり、実質的に触媒の性能向上に寄与するものではない。前記した従来の銅とニッケルの硝酸塩を単に、 γ -アルミナ担体に担持し、焼成、還元した、含浸担持法によって得た触媒は活性、耐熱性共に問題がある。

なお、沈殿法による亜鉛、クロム、さらには銅を含有することからなるメタノール合成用触媒があって、このメタノール合成用触媒は、一般にメタノール又はメタノール-水を水素と一酸化炭素を含むガスに改質する反応に対して、有効であるということは知られているが、本発明者らが知るかぎりでは、この触媒は400℃程度以上の高温では活性が低くて、耐熱性に問題がある。

(発明の具体的説明)

触 媒

触媒構成成分

本発明による触媒の構成成分は、元素でいえば銅、ニッケルおよびアルミニウムである。

これらの元素の供給源は、加水分解およびその

常法の一つである沈殿法と本質的には変わらない方法で製造することができる。

水溶液からの沈殿物の状態での三金属元素の合体は、この水溶液が各金属の化合物を三種とも含むものである場合はその混合水溶液に対する上記のようなアルカリの添加によって一挙に行なわせることができ、この水溶液が一種のみを含むものである場合はそれぞれについて沈殿物を得てから、あるいは三種のうち二種のみを含むものである場合はその溶液と残りの一種(またはそれと上記二種のうちの一種と)の溶液とについて沈殿物を得てから、それらを緊密に混合することによって、ことができる。この場合「緊密に混合」の程度を定量的に定めることは困難であるが、沈殿法によって得た沈殿を洗浄する操作によって実現されるような攪拌を行えば、ほゞ充分であるといえよう。

このようにして得られる沈殿物を焼成および還元することによって、本発明触媒が得られる。本発明で触媒製造工程を「沈殿物を焼成および還元

する」と定義しているのは、当然のことながら、焼成および還元のみを意味するものではない。沈殿法による触媒製造法は、この必須工程の外に、沈殿物の洗浄、乾燥、粉碎、成形（たとえば、円筒状、錠剤状、ハニカム状、板状等に成形）等の工程を含むことはいうまでもなく、本発明触媒もこれらのような工程の全部あるいは一部を経て製造されることはいうまでもないことである。

焼成は、沈殿物としての水酸化物または塩基性炭酸塩が分解して金属または金属酸化物となるのに十分な程度と時間で行なう。焼成雰囲気は空気であることがふつうである。還元は、焼成によって生成した金属ないし酸化物を活性化ないし金属への変換を行なうのに十分な温度および時間で、好ましくは窒素で希釈した水素ガスによって、行なうことがふつうである。

必須成分である銅、ニッケルおよびアルミニウムの量比は所期の目的が達成される限り任意であるが、一般に、原子比で $Cu/Ni = 0.05 \sim 0.34$ 、 $Cu/Al = 0.1 \sim 5$ 、

合)である。

実 験 例

実施例 - 1

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 111.5g、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 40.2g、および $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 86.9gを含む水溶液と沈殿剤として無水炭酸ナトリウム 176.3gを含む水溶液とを30℃で反応させて沈殿を生成させる。沈殿物を濾過し、更に純水で十分に洗浄した。生成したケーキを混練しながら乾燥する。次に、500℃で3時間焼成、成型(3φ×4mm)を行い、窒素で希釈した水素(水素濃度10%)気流中で500℃で3時間、更に水素気流中で500℃で15時間還元して、触媒-1を得た。この触媒は、 $Cu:Ni:Al = 1:0.3:0.5$ (原子比)の組成からなる。

この触媒について、表-1で示す条件で、初期の活性評価試験を実施した。次に、反応温度を500℃にした以外は表-1に示した条件で高温反応処理を150時間実施したのち、再び活性評

$Ni/Al = 0.3 \sim 2$ の範囲が適当である。

なお、本発明の趣旨を損なわない限り、銅、ニッケルおよびアルミニウム以外に、他の金属成分をプロモーター等の目的で存在させることができる。

メタノール改質

以上のようにして得られた触媒は、メタノール又はメタノールと水の混合物を原料として、水素と一酸化炭素に改質する反応に対し、連続高温反応において高活性、高選択性を保持する優れた性能を有するものである。

本発明でいう「メタノール改質」が水の不存在下の改質および水存在下の改質、すなわち水蒸気改質、のいずれをも意味することは前記したところである。なお、本発明の特徴を最もよく享受することができるのは、水蒸気改質である。また、別の観点からすれば、本発明触媒の特徴を最もよく享受することができるのは、この触媒を180℃以上、特に350℃以上(上限は900℃程度)で使用する場合(就中、水蒸気改質に使用する場

価試験を実施して、表-2の結果を得た。

比較例 - 1

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 111.5gおよび $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 40.2gを含む水溶液と粉末状のγ-アルミナ11.8gを充分混合、含浸したのち、混練しながら乾燥する。次に、500℃で3時間焼成し、成型し(3φ×4mm)、実施例1と同様に水素還元を行って、比較触媒-1を得た。この触媒は、 $Cu:Ni:Al = 1:0.3:0.5$ (原子比)の組成からなる。この触媒の活性評価試験結果を表-3に示した。

比較例 - 2

特開昭51-68488号公報実施例-4に記載されている発明の触媒を試作して比較例とした。

触媒担体上にNiOを直接担持させないために、1.5Mol Fe(NO₃)₃・9H₂O溶液中に触媒担体(γ-アルミナ)粒子を浸漬し、乾燥、焼成を行ない、Fe₂O₃・Al₂O₃の形

にした(この場合、 Fe_2O_3 の担持量は、その後担持する NiO と CuO とがスピネル構造を作らない様にする防衛的な働きをするに必要且つ十分な量である。約0.5~1.0Mol濃度程度の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中に浸漬した後、乾燥、焼成して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の形にする)。その後、これを Cr_2O_3 1.5Mol溶液に浸漬し、乾燥、焼成することからなる第2担持工程を行い、さらに NiO を担持する際、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の2.3Mol溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の1.5Molを添加した溶液で第3、第4、第5担持を行う。しかる後、水素雰囲気中で還元し、 Fe_2O_3 を2Feに、 NiO をNiに、 Cr_2O_3 をCrに CuO をCuに、する。この触媒の担持組成は、Fe 5重量%、Cr 10重量%、Cu 30重量%、Ni 55重量%であった。

以上のようにして比較触媒-2を得た。この触媒の活性評価試験結果を表-3に示した。

実施例-3

実施例-2で調製した触媒-1について、反応温度以外は表-1と同じ条件で反応温度を350℃~450℃まで変えて、メタノール転化率及び分解ガスの組成を測定し、その結果を表-4に示した。

実施例-4

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 111.5gおよび $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 66.0gを含む水溶液と沈殿剤として無水炭酸ナトリウム 135.2gを含む水溶液とを50℃で反応させて沈殿物を得る。次に、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40.2gおよび $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 20.9gを含む水溶液と沈殿剤として重炭酸ナトリウム 32.5gを含む水溶液とを50℃で反応させて沈殿を生成させ、前記沈殿物と混合して十分に混練したのち、ろ過し、更に純水で十分に洗浄した。

得られた沈殿物を混練しながら乾燥し、次に500℃で3時間焼成し、成型(3φ×4mm)を

比較例-3

特開昭57-174139号公報に記載されている発明の触媒を試作して比較例とした。

1(sol/l)の銅硝酸塩水溶液200ccに1(sol/l)の硝酸ニッケル水溶液200ccを予め混合し、この水溶液に1(sol/l)の水酸化バリウム水溶液200ccを加えよく混合して沈殿を作ったのち、洗浄し、粒径2~4mmのペレットにしてから、乾燥、焼成を行った。以上のようにして比較触媒-3($\text{NiO}:\text{CuO}=50:50$ (sol%))を得た。この触媒の活性評価試験結果を表-3に示した。

実施例-2

実施例-1と同じ方法で表-2に示した触媒-2、3、4および5をそれぞれ調製した。これらの触媒の活性評価試験結果を表-2に併せて示した。 H_2O を除く乾物基準での分解ガス中の水素と一酸化炭素とで占める割合は、80%以上であった。

行い、実施例-1の方法で水素還元を実施して、触媒-1と同一組成の触媒-6を得た。

この触媒の活性評価試験結果を表-2に示した。

表-1

触媒量	L. H. S. V.	反応温度	圧力	反応器供給原料
10cc	6.7hr ⁻¹	350℃	大気圧	$\text{H}_2\text{O}/\text{メタノール}$ =1.5モル比

表-2

触媒組成	1	2	3	4	5	6
組成	1	1	1	0.05	0.3	1
(原子比)	0.3	0.3	0.3	1	1	0.3
メタノール初期	95	94	93	91	94	92
転化率(%)	94	93	93	92	94	90
150時間高温反応後						

表-3

比較触媒組成	1	2	3
組成	Cu-Ni-Al (1) (0.3) (0.5) (原子比)	Fe-Cr-Cu-Ni (5) (10) (30) (55) (重量%)	NiO:CuO (50) (50) (mol %)
メタノール初期	88	72	89
転化率(%)	76	51	66
150時間高温反応後			

表-4

反応温度 (℃)			350	400	450
初期	メタノール反応率 (%)		95	100	100
	分解ガス組成	H ₂	71	72	71
		CO	11	6	5
		CO ₂	18	21	21
		CH ₄	0	1	3
150時間反応後	メタノール反応率 (%)		94	100	100
	分解ガス組成	H ₂	71	71	72
		CO	12	8	6
		CO ₂	17	21	22
		CH ₄	0	0	0

以上の実施例、比較例から判るように、本発明の触媒は従来の触媒に比べて、低温から高温の広範囲で高活性および高選択性を示し、反応温度が高温において耐熱性が高く、長寿命触媒である。

出願人代理人 佐藤 一 雄